

И. В. Невolina, Е. И. Царицон, Т. М. Сабирова, С. В. Кузовков,
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАГЕНТА ФЕНТОНА ДЛЯ ОБРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТОВ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КХП

The possibility of purification concentrates of ultrafiltration and reverse osmosis treatment of biochemically treated coking wastewater from COD, Colority and residual pollutants using the Fenton reagent is investigated.

Как установлено по результатам внедрения на ряде коксохимических производств, внедрение завершенной биологической очистки в режиме нитри-денитрификации (НДФ) сточных вод коксохимического производства (КХП) [1, 2], без дополнительной доочистки не обеспечивает их качества, приемлемого для использования на нужды предприятия или сброса на городские очистные сооружения (ГОС) без штрафных платежей. Это обусловлено, как спецификой биологического процесса, так и высокими требованиями природоохранных органов к сбросным водам, установленными по большинству показателей на уровне ПДК рыбохозяйственных водоемов. В связи с этим подбор технологии доочистки является актуальной задачей для КХП.

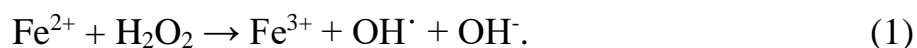
Качественный состав биохимочищенных сточных вод КХП, в сравнении с нормами для подпиточных вод чистых оборотных систем, характеризуется следующими показателями:

- содержание тонкодисперсной взвеси активного ила 150–300 мг/дм³ при норме ≥ 20 мг/дм³;
- содержание солей в виде сульфатов 800–1800 мг/дм³ и хлоридов 300–500 мг/дм³ при норме солесодержания ≥ 1000 (основным источником серы и хлора является угольная шихта);
- остаточный ХПК 250–350 мгО₂/м³ и цветность биохимочищенных вод 2000–3500 °БКШ, обусловленные вторичным загрязнением сточной воды метаболитами жизнедеятельности активного ила (гуминовыми и фоллиевыми кислотами), при норме не более 50–150 мг О₂/дм³ и 150 БКШ, соответственно.

Как видно из представленных данных, обеспечение всех нормативных показателей, представляется возможным только за счет использования мембранных технологий и дистилляции, которые позволяют очищать воду от солей [1–3]. Из них менее затратной в эксплуатации считается мембранная технология, включающая ультрафильтрационную и обратноосмотическую очистку. Основным недостатком этой технологии также, как и дистилляционной, является получение большого объема концентрата – 30–50 % от объема очищаемой сточной воды, который требуется утилизировать.

В связи с этим использование мембранной технологии представляет интерес, прежде всего, для решения проблемы избытка биохимочищенных сточных вод на КХП с частичным мокрым тушением кокса [3]. Получаемый в количестве 50–70 % фильтрат (пермеат) может использоваться для подпитки чистых оборотных циклов предприятия, а концентрат – на тушение кокса. Однако, как известно, содержащиеся в сточной воде КХП взвеси и органические примеси (гуминовые и фолиевые кислоты), являются источником дурно пахнущих веществ, образующихся в процессе мокрого тушения кокса.

С учетом этого, настоящая работа была посвящена исследованию эффективности реагента-окислителя Фентона [4] для снижения ХПК и цветности концентрата ультрафильтрационной и обратноосмотической очистки сточных вод КХП. В системе Фентона окислителем является пероксид водорода (H_2O_2), а катализатором – Fe^{2+} . При этом H_2O_2 дает реакционноспособные OH^\cdot радикалы, а Fe^{2+} способствует увеличению скорости разложения H_2O_2 . На основании имеющихся в литературе сведений [4] механизм данного процесса может быть представлен в виде следующей реакции:



Полученные в результате реакции Фентона ионы Fe^{3+} , осаждаются в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом органические загрязнители удаляются как за счет прямого окисляющего воздействия радикалов OH^\cdot , так и за счет коагуляции и соосаждения с $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Таким образом, задачей, решаемой в процессе исследований, был подбор оптимальной дозы реагентов и условий для окислительной очистки концентратов мембранной очистки по Фентону. В исследованиях использовались концентраты фильтрата биохимочищенной сточной воды КХП, полученные после ее ультрафильтрационной очистки (УФО) от остатков тонкодисперсного активного ила и последующей низконапорной обратноосмотической очистки (ООСО) от солей, ХПК и цветности при рабочем давлении около 4 бар и температуре в пределах 25–26 °С.

Методика проведения эксперимента.

В условиях постоянного перемешивания к каждой пробе концентрата (всего 8 колб) добавляли заданное количество пероксида водорода (30 %), а затем приливали расчетное количество рабочего раствора сернокислого закисного железа. Доводили pH смеси до $3 \pm 0,1$ серной кислотой 10 % (масс.), и оставляли на 1 час при комнатной температуре. Затем пробы нейтрализовали 10%-ным раствором гидроксида натрия до $pH = 7 - 7,5$ и отфильтровывали от осадка.

Исследованные дозы реагента Фентона в расчете на 1 dm^3 концентратов УФО и ООСО приведены в таблице 1.

Таблица 1

Дозы реагента Фентона на обработку концентратов

№ пробы	1	2	3	4
Доза H_2O_2 (30 %)	0,3	0,5	0,73	0,91
Доза $FeSO_4$ (100 %)	0,5	0,85	1,2	1,5

Полученные пробы концентрата до и после очистки анализировали на содержание следующих ингредиентов: фенолы общие; цианиды; азот аммония, нитритов и нитратов; роданиды; ХПК; железо; цветность и сухой остаток. Результаты экспериментов приведены в таблицах 2–3.

Как следует из полученных результатов, приведенных в таблице 2, в очищенном от взвесей концентрате УФО, по сравнению с исходным, увеличивается содержание цианидов, азота аммония, нитритов и нитратов. Это объясняется окислением азотсодержащих гуминовых и фолиевых кислот, а также роданидов.

Таблица 2

Результаты обработки концентрата УФО реагентом Фентона

№ пробы	pH	Содержание, мг/дм ³									ХПК, мгО ₂ /дм ³	Цветность, °БКШ
		N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	CSN ⁻	CN ⁻	Фенол	SO ₄ ²⁻	Сухой остаток	Fe		
исходная	5,6	1,46	0,075	272,3	0,174	0	0,250	514	3240	8,43	140	759
1	7,3	3,53	0,004	285,7	0,052	0,186	0,084	856	3420	10,34	73	95
2	7,4	2,99	0,004	280,1	0,052		0	891	3560	1,43	62	35
3	7,6	2,99	0,009	282,4	0,007		0	959	3720	7,79	73	35
4	7,0	3,06	0,009	280,1	0,007		0	993	4180	3,66	50	19

Таблица 3

Результаты обработки концентрата ООСО реагентом Фентона

Проба	pH	Содержание, мг/дм ³									ХПК, мгО ₂ /дм ³	Цветность, град.БКШ
		N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	CSN ⁻	CN ⁻	Фенол	SO ₄ ²⁻	Сухой остаток	Fe		
исходная	6,0	1,06	0,017	0	1,533	0,3495	0,25	582	2660	11,61	364	2401
1	6,9	4,86	0,094	0,33	0,244	0,3495	0	1165	2880	8,43	265	474
2	6,9	4,99	0,029	1,4	0,296		0,01	1267	3000	9,70	248	284
3	6,9	4,99	0,026	0,26	0,226		0	1405	3020	5,25	210	158
4	7,0	4,26	0,006	0,26	0,261		0	1713	3100	28,79	155	126

Показано, что исследованные условия эксперимента не благоприятны для последующего окисления образующегося аммонийного азота и цианидов, но благоприятны для глубокого окисления фенолов, роданидов, гуминовых и фолиевых кислот. Увеличение дозы реагента Фентона способствовало большей эффективности очистки от ХПК, цветности и общего железа. Таким образом, достигаемый уровень очистки концентрата от ХПК и цветности, лимитирующий его использование на мокрое тушение кокса, обеспечивается исследованным способом при максимальной дозе.

Результаты обработки реагентом Фентона концентрата обратноосмотической очистки, приведены в таблице 3. Показаны аналогичные закономерности окислительного процесса, установленные на примере концентрата УФО по соединениям азота, фенолу, ХПК и цветности. Однако наблюдалось и существенное отличие в закономерности очистки концентрата от железа, заключающееся в приросте содержания общего железа по мере

увеличения дозы реагента Фентона, в отличие от обработки концентрата УФО. Также установлено, что в исследованных условиях, очистка обоих концентратов не происходит как от исходных цианидов, так и образующихся.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность использования реагента Фентона для подготовки концентратов УФО и ООСО к использованию для мокрого тушения кокса. В то же время, требуется продолжение исследований по подбору условий для обеспечения полноты окисления цианидов и осаждения железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сабирова, Т. М., Неволина, И. В. Экспериментальная оценка и анализ способов подготовки биохимочищенных сточных вод коксохимического производства к утилизации // Кокс и химия. –2017. – № 4. – С. 33–41.

2. Озерский, Ю. Г., Ковалев, А. В., Волох, В. М. Наилучшие технические решения (ВАТ) для очистки сточных вод КХ-предприятий, рекомендуемые для внедрения в странах ЕС // Кокс и химия. – 2011. – № 6. – С. 38–47.

3. Кузовков, С. В., Сабирова, Т. М., Неволина, И. В. Доочистка биохимочищенных сточных вод коксохимического производства. / Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти проф. Данилова Н. И. (1945–2015) – Даниловских чтений (Екатеринбург, 10–14 декабря 2018 г.). – Екатеринбург: УрФУ, 2018. – 1032 с.

4. Желовицкая, А. В., Ермолаева, Е. А., Дресвянников, А. Ф. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическими и электрохимическими методами // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С. 211–229.